

Ac

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen d s brev ts



(11)

EP 1 157 824 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.11.2001 Patentblatt 2001/48

(51) Int Cl.7: **B32B 27/08**, F16L 59/00,
E04B 1/80

(21) Anmeldenummer: 01111130.9

(22) Anmeldetag: 09.05.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 22.05.2000 DE 10025321

(71) Anmelder: **Wolff Walsrode AG**
29655 Walsrode (DE)

(72) Erfinder:
• **Jacobsen, Sven**
29683 Fallingb. (DE)
• **Kuckertz, Christian, Dr.**
57462 Olpe (DE)
• **Brandt, Rainer, Dr.**
29664 Walsrode (DE)

(74) Vertreter: **Kutzenberger, Helga, Dr. et al**
Kutzenberger & Wolff,
Theodor-Heuss-Ring 23
50668 Köln (DE)

(54) **Folienlamine als Hochbarrierefolien und deren Verwendung in Vakuumisolierpaneelen**

(57) Ebenfalls beschrieben wird deren Verwendung als Hochbarrierefolie in Vakuumisolierpaneelen.

EP 1 157 824 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Folienlaminat die als Hochbarrierefolien besonders gasdiffusionsdicht sind und die Verwendung dieser gasdiffusionsdichten Folienlaminat in der Herstellung von Vakuum Isolations Paneelen.

[0002] In einigen speziellen technischen Produkten wie zum Beispiel in der Herstellung von Vakuum Isolations Paneelen (VIP) sind Folien erforderlich, die äußerst geringe Gasdiffusionswerte besitzen, um dabei im Beispiel der VIP zu garantieren, dass das einmal angelegte Vakuum und damit die Funktionsfähigkeit der VIP über einen sehr langen Zeitraum (10-15 Jahre) erhalten bleiben.

[0003] Übliche Sperrschichtfolien aus Kunststoffen, wie beispielsweise EP-A 0 517 026 beschreibt, erreichen nicht die erforderliche Gassperrwirkung. Verbunde die eine Aluminiumfolie enthalten, besitzen zwar eine totale Gassperre, aber sind in vielen Anwendungen bedingt durch die Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums nicht erwünscht. Darüber hinaus sind metallisierte oder mit SiOx bedampfte Folien bekannt, die die Nachteile bezüglich der Wärmeleitfähigkeit der reinen Metallfolien umgehen (wie zum Beispiel in EP-A 0 878 298 beschrieben), gleichzeitig höhere Sperrwirkungen als reine Kunststofffolien erzielen, dabei aber ebenfalls weit von den geforderten Gassperrwerten entfernt sind.

[0004] Unter Vakuumisolationspaneelen (VIP) versteht man dabei plattenförmige Gebilde, die aus einem Dämm- oder Füllstoff bestehen und von einer Hochbarrierefolie vakuumverpackt umhüllt sind. Die Art und insbesondere die Höhe des Vakuums sind dabei von dem verwendeten Dämm- oder Füllstoff und der verlangten Isolationswirkung des VIP abhängig. Die Hochbarrierefolie verhindert dabei über die Lebensdauer des VIP die Diffusion von Gasen, die das Vakuum und damit die Isolationswerte des VIP verschlechtern. Metallfolien sind dabei als Hochbarrierefolien unerwünscht, da diese über die Kanten des plattenförmigen VIP Wärme leiten und damit die Isolationsleistung verringern.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Folienlaminat bereitzustellen, die eine besonders hohe Gassperrwirkung erzielen, ohne dabei wärmeleitende Metallfolien als Komponenten einzusetzen. Dabei sollten gleichzeitig durch geeignete Kombination von Materialien weitere mechanische und thermische Eigenschaften des Folienlaminats positiv beeinflusst werden. Insbesondere sollen Folienlaminat zur Verfügung gestellt werden, die zur Herstellung von Vakuumisolationspaneelen (VIP) geeignet sind.

[0006] Erfindungsgemäß gelingt dies durch ein mehrschichtiges Folienlaminat mit mindestens 3 Schichten mit folgender Schichtenfolge:

(Ia) Mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bedampfte Folien-schicht.

(Ib) Mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bedampfte Folien-schicht.

(II) Heißsiegelschicht als Siegelmedium

[0007] Hierbei würde man zunächst erwarten, dass die Gassperrwirkung durch die Gassperrwirkung der besten der Einzelfolien gegeben ist, bzw. sich aus der Summation der Sperrwirkungen der Einzelfolien errechnet, jedoch erhält man überraschenderweise Gassperrwirkungen, die nicht nur deutlich höher als die der Einzelfolien liegen, sondern sogar teils deutlich höher als die der Summe der Einzelfolien liegen. Dies kann zum Beispiel durch eine synergistische Fehlerabdeckungen der einzelnen metallisierten Schichten erklärt werden. Um noch weiter gesteigerte Gasdiffusionssperrwerte zu erhalten können zwischen die Schichten (Ia) und (Ib) oder (Ib) und (II) noch weitere Schichten eingefügt werden, die ebenfalls mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bedampftes Material enthalten oder aber nicht bedampfte Schichten mit speziellen Barriereigenschaften (z.B. PVOH).

[0008] Die mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bedampften Schichten können dabei aus allen üblichen Kunststoffen bestehen, insbesondere aber auch aus Polyestern, Polyamiden, Polyolefinen oder deren Copolymeren. Weiterhin können diese Schichten auch aus coextrudierten Lagen unterschiedlicher Polymere bestehen. Die Dicke der einzelnen Schichten ist dabei nicht wesentlich, wird aber zu einem kleinen Anteil die Gassperrwirkung beeinflussen, zum anderen die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Folienlaminats mitbestimmen.

[0009] Mit diesen erfindungsgemäßen Folienlaminaten lassen sich insbesondere Sauerstoffdiffusionswerte kleiner $0,01 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ d bar}$ (23°C , $75\% \text{ r.h.}$) und Wasserdampfdiffusionswerte kleiner $0,1 \text{ g}/\text{m}^2 \text{ d}$ (38°C , $90\% \text{ r.h.}$) erreichen. Dabei sind mit Laminaten mit mehr als 3 Schichten durchaus auch Folienlaminat zu erhalten, die diese Werte noch deutlich unterschreiten. Durch die Kombination der unterschiedlichen Lagen lassen sich dabei nicht nur die Gasdiffusionswerte auf die von der Anwendung erforderlichen Werte einstellen, darüber hinaus ist es möglich durch Modifikation des Schichtmaterials das mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bedampft ist, die mechanischen und/oder thermischen Kennwerte des resultierenden erfindungsgemäßen Laminats zu variieren.

[0010] Wird als außenliegende Schicht (Ia) ein mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bedampftes Polyamid gewählt, zeichnet sich das entstehende Folienlaminat zusätzlich zu den guten Gasdiffusionssperrwerten durch eine hohe mechanische Stabilität, insbesondere durch eine hohe Durchstichfestigkeit aus, die in der Handhabung der er-

findungsgemäßen Folienlamine Vorteile bietet und damit Beschädigungen der Lamine und daraus hergestellter VIP verhindert. Solche VIP müssen sowohl bei der Herstellung als auch beim Einbau in die Endapplikation teilweise große mechanische Belastungen aushalten, die zu einer Beschädigung der Folie und damit der Barriereigenschaften führen können.

[0011] In einem speziellen Fall wird als außenliegende Schicht (Ia) ein mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bedampftes Polypropylen gewählt, das sich durch eine besonders gute Wasserdampfsperre auszeichnet. Wird diese außenliegende Schicht nun mit einer Folgeschicht (Ib) kombiniert die aus einem mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bedampften Polyester besteht, der sich seinerseits durch eine besonders gute Sauerstoffsperre auszeichnet, wird das daraus gebildete erfindungsgemäße Folienlaminat sich sowohl durch eine bessere Wasserdampfsperre im Vergleich zur einzelnen Polypropylenschicht, als auch durch eine bessere Sauerstoffsperre im Vergleich zur einzelnen Polyesterschicht auszeichnen, womit beide entscheidenden Barrierelemente in besonders überzeugender Weise sich nicht nur ergänzen sondern synergistisch verstärken.

[0012] In einem weiteren speziellen Fall ist eine oder mehrere der mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bedampften Schichten eine coextrudierte Schicht, in der diese coextrudierte Schicht aus mindestens einer Lage Polyamid (a) und mindestens einer Gasbarrierelage (b) aufgebaut ist. Insbesondere anzustreben ist eine 3-lagige Kombination aus Polyamid in den Außenlagen und EVOH als Gasbarriereschicht in der Innenlage. Die Gasbarrierelage sorgt dabei im resultierenden erfindungsgemäßen Folienlaminat für extrem verbesserte Gassperrwerte, bei der Verwendung von EVOH als Gassperrlage insbesondere zu verbesserten Sauerstoffsperrewerten.

[0013] Besonders bevorzugt ist eine Anordnung des Folienlaminats, in dem jeweils 2 der mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bedampften Schichten mit den bedampften Seiten gegeneinander laminiert sind. Dies ergibt besonders vorteilhafte Gassperrwerte, da sich hierbei die beiden Metallisierungsschichten direkt ergänzen, sodass mikroskopische Beschädigungen der einen Metallisierung durch die zweite Metallisierung verdeckt werden können, was zu einer überproportionalen Steigerung der Barriereigenschaften führt.

[0014] In einem besonders bevorzugten Aufbau sind eine oder mehrere der Schichten (Ia, Ib, Ic, ...) mit Aluminium, vorzugsweise in einer Dicke von 30 bis 80 nm, bedampft.

[0015] Als Heißsiegelschicht (II) können Polyolefin Homo- oder Polyolefin Copolymere eingesetzt werden. Bevorzugt sind Linear Low Density Polyethylen (LLDPE), Polybutylen (PB), Ethylenvinylacetat (EVA), Polypropylen (PP), High Density Polyethylen (HDPE), Iono-

mer (IO) und Mischungen dieser Stoffe, weiterhin denkbar ist amorphes Polyethylenterephthalat (aPET) oder andere siegelfähige Polymermaterialien. Erfindungsgemäß möglich ist auch eine mehrschichtige, durch Coextrusion mehrerer Schichten aus den genannten Materialien hergestellte Ausführungsform der Heißsiegelschicht (II). Die Dicke der Heißsiegelschicht (II) beträgt vorzugsweise 20 bis 200 µm, besonders bevorzugt 50 bis 100 µm.

[0016] Insbesondere kommen bei der Produktion von VIP Ionomersiegelschichten oder andere leichtfließende Siegelschichten zum Einsatz, die unter den typischen staubigen Produktionsbedingungen bei der VIP Herstellung zu besonders gasdichten Siegelnähten führen.

[0017] Als Klebe- und Verbindungsschicht zwischen den einzelnen Schichten kommen vorzugsweise handelsübliche Reaktivklebstoffe wie insbesondere Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe zum Einsatz. Es können aber auch polyolefinische Haftvermittler, vorzugsweise Polyethylen-Homopolymer, Ethylenethylacrylat (EEA) oder Ethylenmethacrylsäure (EMA) eingesetzt werden. Jedoch ist das erfindungsgemäße Folienlaminat und insbesondere seine Gassperrwirkung nicht wesentlich von der Art der Verbindung der einzelnen Schichten abhängig.

[0018] Hierbei ist insbesondere bei den Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffen darauf zu achten, dass die Komponentenzusammensetzung so gewählt wird, dass eine möglichst geringe Gasbildung stattfindet. Ansonsten kann dies zur Bildung von Gasblasen in den Verbindungsschichten führen.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Folienlamine in Vakuumisolierpaneelen.

[0020] Im Folgenden sind beispielhafte Folienaufbauten wiedergegeben, die die erfindungsgemäßen Folienlamine näher beschreiben sollen. Diese Beispiele sind jedoch nicht vollständig und sollen die erfindungsgemäßen Folienlamine nicht einschränken.

Beispiele

[0021]

A)

- (Ia) mit Aluminium bedampftes Polyamid, bedampfte Seite zu (Ib) gewandt
- (Ib) mit Aluminium bedampfter Polyester, bedampfte Seite zu (II) gewandt
- (II) Polyethylen-Siegelschicht

B)

- (Ia) mit Aluminium bedampfter Polyester, bedampfte Seite zu (Ib) gewandt
- (Ib) mit Aluminium bedampfter Polyester, be-

dampfte Seite zu (Ia) gewandt
(II) Polyethylen-Siegelschicht

C)

(Ia) mit Aluminium bedampftes Polypropylen,
bedampfte Seite zu (Ib) gewandt
(Ib) mit Aluminium bedampfter Polyester, be-
dampfte Seite zu (II) gewandt
(II) Polyethylen-Siegelschicht

D)

(Ia) mit Aluminium bedampftes Polyamid, be-
dampfte Seite zu (Ib) gewandt
(Ib) mit Aluminium bedampftes Polypropylen,
bedampfte Seite zu (Ia) gewandt
(II) Ionomer-Siegelschicht

E)

(Ia) mit Aluminium bedampftes Coextrudat aus
Polyamid/EVOH/Polyamid, bedampfte Seite
zu (Ib)
(Ib) mit Aluminium bedampfter Polyester, be-
dampfte Seite zu (Ic) gewandt
(Ic) mit Aluminium bedampfter Polyester, be-
dampfte Seite zu (Ib) gewandt
(II) amorphe Polyethylenterephthalat-Siegel-
schicht

F)

(Ia) mit Aluminium bedampftes Polyamid, be-
dampfte Seite zu (Ib) gewandt
(Ib) mit Aluminium bedampfter Polyester, be-
dampfte Seite zu (Ia) gewandt
(Ic) mit Aluminium bedampfter Polyester, be-
dampfte Seite zu (Id) gewandt
(Id) mit Aluminium bedampfter Polyester, be-
dampfte Seite zu (Ic) gewandt
(II) Polypropylen-Siegelschicht

G)

(Ia) mit SiOx bedampftes Polyamid, bedampfte
Seite zu (Ib) gewandt
(Ib) mit SiOx bedampfter Polyester, bedampfte
Seite zu (II) gewandt
(II) Ionomer-Siegelschicht

H)

(Ia) mit SiOx bedampftes Polypropylen, be-
dampfte Seite zu (Ib) gewandt
(Ib) mit Aluminium bedampfter Polyester, be-
dampfte Seite zu (Ia) gewandt
(II) Polyethylen-Siegelschicht

Patentansprüche

1. Mehrschichtiges Folienlaminat umfassend minde-
stens zwei oder mehrere mit Aluminium oder SiOx
oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe
bedampfte Schichten und eine Polyolefin-Heißsie-
gelschicht (II).
2. Mehrschichtiges Folienlaminat nach Anspruch 1,
wobei das Folienlaminat insgesamt 3 Schichten
umfasst, davon zwei mit Aluminium oder SiOx oder
einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe be-
dampfte Schichten (Ia, Ib) und eine Polyolefin-
Heißsiegelschicht (II).
3. Mehrschichtiges Folienlaminat nach Anspruch 1
oder 2, wobei die außen liegende Schicht (Ia) ein
mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der
2. oder 3. Hauptgruppe bedampftes Polyamid ist.
4. Mehrschichtiges Folienlaminat nach Anspruch 1
oder 2, wobei die außen liegende Schicht (Ia) ein
mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der
2. oder 3. Hauptgruppe bedampftes Polypropylen
ist.
5. Mehrschichtiges Folienlaminat nach Anspruch 1,
wobei mindestens eine der Schichten eine mit Alu-
minium oder SiOx oder einem Metalloxid der 2. oder
3. Hauptgruppe bedampfte coextrudierte Schicht
ist, in der diese coextrudierte Schicht aus minde-
stens einer Lage Polyamid (a) und mindestens ei-
ner Gasbarrierelage (b) aufgebaut ist.
6. Mehrschichtiges Folienlaminat nach Anspruch 1 bis
5, **dadurch gekennzeichnet dass** jeweils zwei der
mit Aluminium oder SiOx oder einem Metalloxid der
2. oder 3. Hauptgruppe bedampften Schichten (I)
mit den bedampften Seiten gegeneinander lami-
niert sind.
7. Mehrschichtiges Folienlaminat nach einem der vor-
hergehenden Ansprüche, wobei die einzelnen
Schichten mittels Zwei-Komponenten-Polyu-
rethanklebstoffen laminiert werden, wobei insbe-
sondere das Verhältnis der Klebstoffkomponenten
so gewählt wird, dass bei der Klebstoffaushärtung
die entstehenden Gasmengen minimiert werden.
8. Mehrschichtiges Folienlaminat nach einem der vor-
hergehenden Ansprüche, wobei es sich bei den be-
dampften Schichten um Schichten handelt, die mit
Aluminium, vorzugsweise in einer Dicke von 30 bis
80 nm, bedampft sind.
9. Mehrschichtiges Folienlaminat nach einem der vor-
hergehenden Ansprüche, wobei die Außenlage (Ia)
bedruckt ist.

10. Verwendung des mehrschichtigen Folienlaminats nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Hochbarrierefolie in Vakuumisulationspaneelen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

THIS PAGE BLANK (USPTO)